

文章编号: 1006-9941(2008)04-0383-04

IR 法研究两种武器的失效机理

陈智群, 王明, 王克勇, 徐敏

(西安近代化学研究所分析测试中心, 陕西 西安 710065)

摘要: 运用红外光谱法(IR)分析了某种贮存十年弹药中引信锈蚀产物、贮存一年的紫色发烟弹“鼓气”气体产物、模拟紫色发烟弹长贮过程材料化学结构的变化。结果表明,某引信失效的主要原因是弹药中炸药组分解聚醋酸乙烯酯降解为醋酸,醋酸扩散至引信内部导致金属材料的腐蚀。紫色发烟弹失效的主要原因是其中的 NaHCO_3 加速碱性玫瑰精分解产生“鼓气”和使用变色的失效。根据分析结果提出了引信和发烟弹的失效机理和延缓失效的措施。

关键词: 应用化学; 红外光谱; 快速扫描; 引信; 失效机理; 发烟弹; 碱性玫瑰精

中图分类号: TJ55;O657.33

文献标识码: A

1 引言

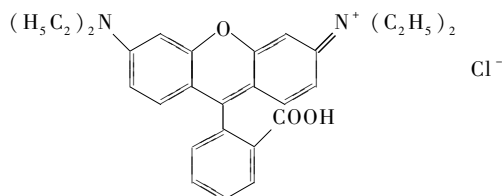
现代武器是机电引发、传爆导爆、高能量火炸药的高度集成体,武器长贮过程中关键材料的功能降低均会导致武器的失效^[1-2],武器内部各单元本身性能降低及材料的相互作用均会引发武器失效。由于武器装配后体积庞大、效能试验为一次性,进行环境实验研究其整体性能变化与存贮相关性费用大,所以开展装配后的材料相互作用引起武器失效的研究较少,加之武器系统整体配置属关键技术和秘密,即使已发生失效或进行了失效分析也不便对外公布,从可借鉴的文献中很难查到系统失效的案例和失效理论分析^[3]。

红外光谱(IR)分析技术是鉴定材料成分的常用方法,20世纪80年代出现的快速扫描红外光谱技术是将反应装置置于红外光路中实现对化学反应体系的在线、原位检测,该技术已应用于含能材料的热分解机理、推进剂固化过程研究^[6-8]。本研究利用IR技术分析了某弹药中引信腐蚀物的成分,提出了弹药的失效机理及预防措施;通过红外光谱快速扫描技术监测模拟长贮过程紫色发烟弹的失效全过程并对失效环境的气体分析。

2 实验

2.1 试样

贮存十年弹药中引信锈蚀物;贮存一年的紫色发烟弹(铝箔纸密封包装,出现“鼓气”); NaHCO_3 (紫色发烟弹组分);碱性玫瑰精(紫色发烟弹组分, Rhodamine B Eextra),化学结构见 Scheme 1。



Scheme 1

2.2 仪器及试验条件

IR 测试: NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司),4000 ~ 400 cm^{-1} 光谱范围,4 cm^{-1} 分辨率,32 次扫描;检测器为 MCT-A 型;固体试样采用 KBr 压片制样;气体分析时将气体导入负压状态的红外专用的气体池中($\Phi 35 \times 100$,见图 1);原位监测试样的热行为时,试样的 KBr 压片置于红外样品的热原位池中,原位池加热速率为 2 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,红外光从 KBr 片中透过,图谱采集速率 10 张/min(见图 2)。

3 结果与讨论

3.1 弹药中引信锈蚀物成分分析

引信是弹药的引发单元,引信由金属转子、保险铜球和钟表机构的齿轮等金属工件构成,如果任一金属部件发生锈蚀就会引起运动阻滞使武器出现“瞎火”导致失效。引信所使用的金属铜、铁、锌等在制造中均经过钝化处理,单独存贮十年未发生明显锈蚀且其性能不会降低,但是装配在弹药中存贮十年的引信的各金属部件就会发生不同程度的锈蚀,使弹药“瞎火”率升高,说明引信处于弹药环境贮存较单独贮存引信性能降低。

锈蚀物的红外光谱图如图 3 所示。图 3 中 1579, 1512 cm^{-1} 处为醋酸盐化学结构中羧酸基团($\text{COO}-$)伸缩振动的红外特征吸收谱带,1402 cm^{-1} 为醋酸化学

收稿日期: 2007-12-30; 修回日期: 2008-03-24

作者简介: 陈智群(1965-),女,高级工程师,从事火炸药理化检测和红外光谱分析工作。

基团上的甲基($-\text{CH}_3$)的伸缩振动吸收谱带,谱带 1025 cm^{-1} 为醋酸锌特有晶型的指纹红外吸收,谱带 $\sim 670, \sim 460\text{ cm}^{-1}$ 处为金属氧化物的红外特征吸收。红外光谱分析表明:锈蚀物主要成分是醋酸的金属盐和少量金属氧化物,说明贮存环境存在醋酸,活泼金属在醋酸环境中发生反应生成金属醋酸盐和金属氧化物,且贮存环境温度升高,生成醋酸金属盐的几率增大。

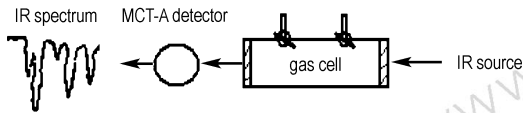


图1 红外光谱检测气体示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gas analysis by IR

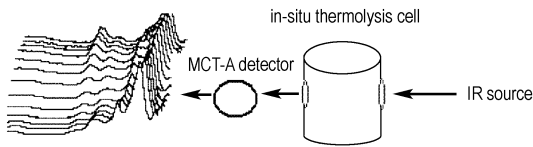


图2 快速扫描原位热红外分析装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of analysis equipment with in-situ thermolysis cell/rapid scan-IR

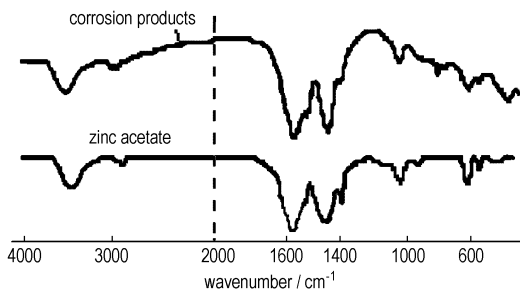


图3 锈蚀物与醋酸锌标准图对比 IR 图

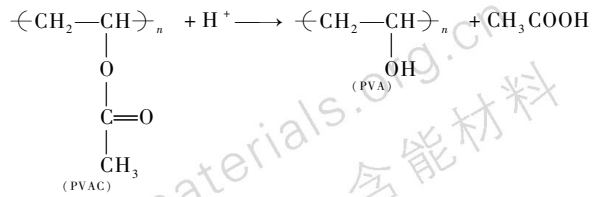
Fig. 3 Comparison of IR spectra between corrosion product and zinc acetate reference

3.2 弹药引信失效机理分析

弹药毁伤部分为 1 kg 炸药,由底部引信触发点火药(黑火药约 0.5 g)后引发炸药达毁伤效果。炸药配方含有聚醋酸乙烯酯(PVAC),炸药显酸性($\text{pH} = 5.0 \sim 6.0$)。

由IR分析得知引信中锈蚀物为醋酸盐和氧化物。点火药为黑火药配方:硝酸钾、硫磺、炭粉,且用量少没有释放醋酸的途径,不会造成金属的腐蚀。

炸药用量大,聚醋酸乙烯酯(PVAC,含量 $2.0\% \pm 0.3\%$)为混合炸药中的粘结剂,单元化学结构的有机酯基团属极性基团且有一定活性。在酸性或碱性环境下易降解为聚乙烯醇(PVA)和醋酸(HAc)^[9-10],在酸性条件时分解反应见Scheme 2,说明引信长贮环境中存在醋酸。



Scheme 2

炸药偏酸性的主要原因是炸药中的残酸存在于单质炸药晶体的晶格间,也称“晶间酸”。压装装药制造炸药时,炸药颗粒在压力作用下“晶间酸”有可能游离,为PVAC的分解提供酸性环境(H^+),PVAC在密封条件下缓慢分解为醋酸和PVA,生成的醋酸会催化PVAC分解,Scheme 2为自催化反应。醋酸是易挥发性有机酸,在武器内部存在气流“渠道”情况下,炸药分解的醋酸与引信腔体内存在很大的浓度梯度,醋酸将随贮存环境的温度循环(如:早晚温度差、四季温度差)扩散至引信腔体内,腐蚀金属部件。战斗部的引信中金属件锈蚀较严重的是锌、铁、铜等金属,该类金属均属活泼金属,锌较铁、铜更易腐蚀。从锈蚀化学反应的反应动力学和金属活泼性分析,发生醋酸锈蚀反应生成醋酸锌的几率和速度最快,且贮存环境温度升高会加速锈蚀速度。武器内部的炸药、引信和点火药为密封的整体,因而炸药组分降解释放的醋酸在长贮过程中扩散至引信内部,醋酸气氛对引信的腐蚀导致弹药失效。

炸药是弹药中使用量最大的单元,火炸药为亚稳态物质在贮存中不可避免存在组分的降解,降解的小分子扩散或迁移,导致接触配件或非接触配件的性能降低。在对武器系统整体设计时除考虑武器中各单元性能、协同性能外,还需考虑长贮过程材料间的相互作用对武器效能的影响,当然,武器的设计和对失效的预防受当时技术条件和认识的限制。由于醋酸盐和氧化物的锈蚀物引起引信工作时的运动阻滞,所以炸药中PVAC在酸性环境中降解释放出醋酸是导致引信失效的根源,在对存储10年以上的该型号弹药中取出的炸药毁伤性能测试显示:弹药的爆炸性能未见明显变化,因此,建议对引信加强密封,阻止长贮时醋酸的扩散,对炸药与引信间除了已有密封隔板外还需加密封胶阻止炸药降解的有机气体扩散,同时装药区间需设计气流“通道”以导出长贮过程中PVAC降解生成的醋酸。

3.3 发烟弹“鼓气”成分分析

发烟弹属于烟火药,在使用时产生色光信号,可作为昼效的曳迹剂或传递信息,发烟弹是在战争中发射有色信号、形成烟雾屏障干扰敌方探测,在影视拍摄中也可利用发烟弹制造多彩信号产生特殊效果。发烟

弹由氧化剂、可燃物、粘合剂和染料等成分组成^[11-12],发烟弹失效表现为烟雾干扰效果降低或变色等,评价火工品失效或寿命的方法一般使用模拟长贮加热条件下的放气量试验^[13],该试验是以模拟长贮的加热终点生成气体总量评价材料的安定性,适合于材料热过程生成饱和蒸汽压较高的气体;热原位红外光谱监测技术可以原位观测材料在热状态下化学结构的变化,该过程是以反应模拟长贮过程中材料受热其化学结构的变化,更加接近失效过程化学变化的本质。

密封贮存一年的紫色发烟弹的密封袋内出现“鼓气”现象,使用气体池采样 IR 测试。测试时先用空气泵将气体池抽至负压,利用气体池内的负压将“鼓气”由导气管路导入气体池进行红外分析,红外分析“鼓气”的主要成分为 CO₂,出现“鼓气”现象也说明了体系在贮存中材料的化学变化产生 CO₂,而没有生成氮氧化物。

3.4 IR 原位监测紫色发烟弹热安定性

实验选取碱性玫瑰精(B组)、按配方比例碱性玫瑰精与 NaHCO₃ 共混(A组)两组样品,原位监测模拟长贮条件下试样化学结构的热安定性。对比实验表明:A组试样较B组试样易发生化学结构变化,随着温度升高,碱性玫瑰精结构中羧基(-COOH)的红外伸缩振动吸收在 1693 cm⁻¹处强吸收逐渐降低,且在 1752 cm⁻¹处出现有机酯羰基的伸缩振动吸收(见图4),采用红外差谱和谱库检索获得反应产物为 Rhodamine B Base(见图5)。Rhodamine B Base 也是一种染料,但颜色与碱性玫瑰精(Rhodamine B Extra)有较大的区别,由于显示碱性玫瑰精(Rhodamine B extra)在长贮中与配方中 NaHCO₃ 反应,其化学结构变化为 Rhodamine B Base 造成紫色发烟弹使用时颜色变化导致产品失效。

图6的A、B两组对比实验显示反应物、生成物红外吸收强度随温度的变化而变化,加入 NaHCO₃ 的A组试样较未加入 NaHCO₃ 的B组试样提前约 50 °C 发生变化,说明 NaHCO₃ 的加入会加速碱性玫瑰精的化学结构的变化;反应体系生成的产物 Rhodamine B Base 的红外吸收强度曲线显示:A组的生成产物较B组的生成产物温度提前,也进一步说明 NaHCO₃ 加速了碱性玫瑰精化学结构的变化。

3.5 紫色发烟弹失效机理分析

紫色发烟弹配方中含有:KClO₃、NaHCO₃、碱性玫瑰精(Rhodamine B Extra)和白糖。KClO₃ 为氧化剂,引发后释放热量和气体利于染料的分散,NaHCO₃ 高温时也生成气体利于染料扩散,白糖为粘结剂。

3.2 分析中紫色发烟弹长贮失效的“鼓气”成分为

CO₂,没生成氮氧化物,说明碱性玫瑰精基本分子骨架没有彻底裂解。碱性玫瑰精分子结构中同时具有两种特征基团有机酸(-COOH)和季铵盐(=N⁺(C₂H₅)Cl⁻)均为酸性基团,贮存中易与配方中的碱性物质 NaHCO₃ 反应放出 CO₂ 气体,实验结果显示长贮中碱性玫瑰精分子结构变化使紫色发烟弹在使用中变色产生“鼓气”是导致失效的原因,失效过程的反应见 Scheme 3。

紫色发烟弹长贮失效的主要原因是其中的主要组分 NaHCO₃ 与功能组分 Rhodamine B Extra 发生化学反应生成 CO₂ 和 Rhodamine B Base,导致“鼓气”和使用中变色失效。由于 Rhodamine B Extra 为紫色发烟弹发射时的生色物质不能取代,建议配方中减少或去除其中的碱性物质 NaHCO₃ 以延缓紫色发烟弹失效。

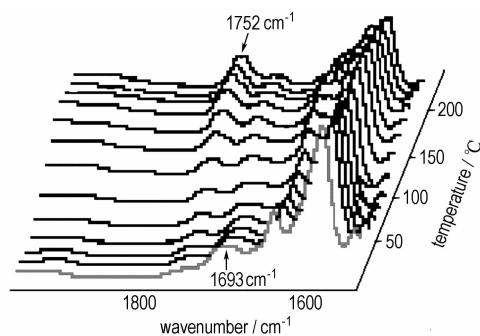


图4 碱性玫瑰精特征 IR 图谱随温度变化

Fig. 4 Infrared spectra for Rhodamine B extra vs temperature

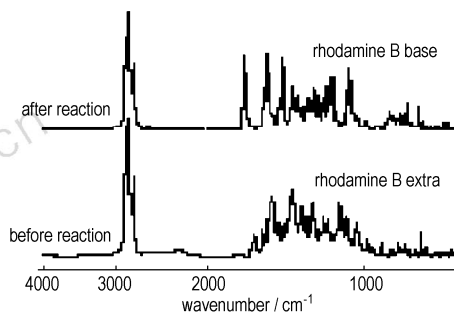


图5 Rhodamine B extra 和 Rhodamine B Base 的红外图

Fig. 5 Infrared spectra of Rhodamine B Extra and Rhodamine B Base

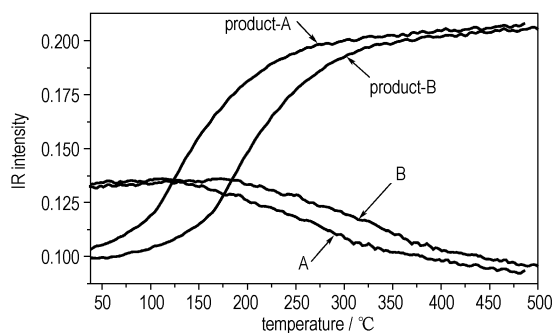
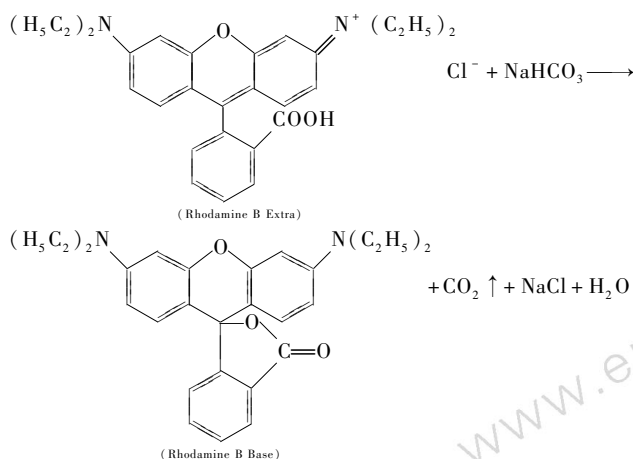


图6 A、B组的对比曲线

Fig. 6 Contrast curves of A, B group



Scheme 3

4 结 论

(1) 引信锈蚀的根源是炸药中的聚醋酸乙烯酯在酸性环境下分解为醋酸引起引信金属件腐蚀导致弹药失效,在弹药整体设计中有必要考虑炸药组分降解释放的小分子的扩散对机电元件的影响。

(2) 紫色发烟弹配方中应减少或去除其中的碱性物质 NaHCO_3 以延缓发烟弹长贮失效。

参考文献:

- [1] 任务正, 王泽山, 等. 火炸药理论与实践[M]. 北京: 中国北方化学工业总公司编辑出版社, 2001.
- [2] 张栋, 钟培道. 失效分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [3] 严楠. 火工品失效分析概论[J]. 失效分析与预防, 2006, 1(1): 10-13.
YAN Nan. Generality of analysis on initiating explosive device failure [J]. *Failure Analysis and Prevention*, 2006, 1(1): 10-13.
- [4] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [5] 姚梅, 王汝敏, 朱天社, 等. 用 FTIR 跟踪监测环氧丙烯酸酯胶粘剂光固化的过程 [J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(12): 18-22.

YAO Mei, WANG Ru-min, ZHU Tian-she, et al. Using FTIR to monitor UV-curing process of epoxy acrylate adhesive [J]. *China Adhesives*, 2006, 15(12): 18-22.

[6] 王晓红, 刘子如, 汪渊. PET/N100 粘合剂体系固化过程 FTIR 研究 (I)—TIR 的动力学研究 [J]. 固体火箭技术, 2005, 28(3): 208-211.

WANG Xiao-hong, LIU Zi-ru, WANG Yuan, et al. Study on curing course of PET/N100 binder systems via FTIR (I)—TIR curves [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(3): 208-211.

[7] 王晓红, 金水铭, 张泉. PET/N100 粘合剂体系固化过程 FTIR 研究 (II)—TIR 的动力学研究 [J]. 固体火箭技术, 2006, 29(6): 439-442.

WANG Xiao-hong, JIN Shui-ming, ZHANG Gao, et al. Study on curing process of PET/N100 binder system via FTIR (II)—study on the kinetics of TIR [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(6): 439-442.

[8] Brill T B, James K J, et al. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives [J]. *Chem Rev*, 1993, 93: 2667-2692.

[9] HU Rong-zu, XING Chuan-lin. The influence of acid on the thermal stability of PBX-94321 [C] // 9th Symp. Chem. Probl Connected Stabil Explos, Margretetorp, 1992: 283-287.

[10] 胡荣祖, 路桂娥, 江劲勇, 等. 水对含能材料热行为的影响 [J]. 陕西兵工, 2007, (2): 5-7.

[11] 马永忠, 赵陕东, 李其祥. 一种新型发烟器材的技术设计与创新 [J]. 山西科技, 2003(5): 55-56.

MA Yong-zhong, ZHAO Xia-dong, LI Qi-xiang. Technical design and innovation of a new kind of smoke generator [J]. *Shanxi Science and Technology*, 2003(5): 55-56.

[12] 方有培. 烟幕在现代战争中的作用及发展趋势 [J]. 航天电子对抗, 1998(4): 36-39.

[13] 凌勇, 张伦武, 杨德模. 某榴照明弹及榴红色发烟弹长贮特性研究 [J]. 表面技术, 2003(4): 12-14.

LING Yong, ZHANG Lun-wu, YANG De-mo. Long-term storage performance research of X grenade illuminating and X gun-howitzer smoke shell [J]. *Surface Technology*, 2003(4): 12-14.

Failure Mechanism Analysis for Two Kinds of Weapons by IR

CHEN Zhi-qun, WANG Ming, WANG Ke-yong, XU Min

(Analysis and Test Center of Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Infrared spectroscopy technique was used to analyse the corrosion products from certain ammunition exploder stored for 10 years, "blast gas" from smoke composition stored for 1 year and chemical structure change of materials in smoke composition simulatedly stored for years. The results show that, the main reason for the ammunition exploder failure is that PVAC is degraded to HAc, and HAc diffuses to exploder inside leading to its corrosion. The main reason for the smoke composition failure is that NaHCO_3 accelerates Rhodamine B Extra decomposition and releases gas. Failure mechanism of certain ammunition and smoke composition and prevention failure measurements were proposed.

Key words: applied chemistry; infrared spectrum; rapid scan; exploder; failure mechanism; smoke composition; Rhodamine B Extra